



TITLE:

ナノエレクトロニクスのためのカーボンナノチューブ(第47回物性若手夏の学校(2002年度),講義ノート)

AUTHOR(S):

塚越, 一仁

---

CITATION:

塚越, 一仁. ナノエレクトロニクスのためのカーボンナノチューブ(第47回物性若手夏の学校(2002年度),講義ノート). 物性研究 2002, 79(3): 420-430

ISSUE DATE:

2002-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97391>

RIGHT:

# ナノエレクトロニクスのためのカーボンナノチューブ

理化学研究所

塚越一仁

〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

理化学研究所 半導体工学研究室

電話 048-462-1111 ext.8423

FAX 048-462-4659

e-mail : tsuka@postman.riken.go.jp

1991 年のカーボンナノチューブの発見以来、電子状態や光学的性質および応用研究が注目されている。このカーボンナノチューブは炭素を主原料にした材料であり、ナノメートルサイズの細線に自己成長的に生成する。そのうえ、良好な電気的特性を有し、単位断面積あたり銅線よりも大きな電流を伝送可能であることも我々の実験において見出している。これはカーボンナノチューブの円筒形状が電子散乱を軽減し発熱を少なくすることによると考えられる。さらに独特の結晶構造によって熱伝導性が高くダイヤモンドと同等である事も高密度電流印加に重要な要素である。このためにナノチューブを電子素子材料に適応した場合、低消費電力および高効率電力利用素子を実現できる可能性を秘める。同様に C60 のようなフラーレンや有機合成で生成できる高分子を単位ナノサイズブロック材料として用いて、これらを組み合わせて機能素子を作製することによって従来の微細加工工程の延長によって作製可能な極微細機能電子素子を超えた機能およびサイズを比較的容易に実現できると考えている。このような未来電子素子の主要材料の一つのナノチューブの基礎特性解明を目的として電気伝導を研究している。

このナノチューブ内では抵抗に寄与する後方散乱が抑制され電気抵抗がほぼ 0 になることが予想されている。これに加えて我々の実験によって多層カーボンナノチューブではスピン散乱が小さくスピンコヒーレント長が 200nm を超えることを明らかにした。この結果は、ナノチューブが理想的な 1 次元伝導体でありカーボンだけで構成されている為にスピン軌道相互作用に大きくかかる原子を含有していないことによって理解される。さらに、ナノチューブの直径が Co 電極を形成する微小ドメインより小さいことから、微小ドメイン間の電気伝導の研究にも発展することを示し

た。これらの結果を基にしてカーボンナノチューブにおけるスピン伝導を外部からの入力によって制御する事を目指し、上記スピン注入機構の明確化およびカーボンナノチューブ電気伝導自体の制御の試みを現在行っている。

本研究紹介では、上記ナノチューブの素子応用の可能性をナノチューブの電気伝導特性から考えていくために、「ナノエレクトロニクスのためのカーボンナノチューブ」と題して行われた2002年物性若手夏の学校講義テキストとしてまとめられたものであり、理化学研究所・筑波大学・産業総合研究所・米国ルイスビル大学との間で行われた共同研究の最近の成果を基にまとめた。

## 1. はじめに

現在の半導体電子素子の集積化に関して素子自体の物理的作製限界あるいは動作原理的限界という危機論が10年以上も続いている。この議論に対して「ポストシリコン」を目指した様々な材料を用いた多機能素子等の研究が行われたが、実際に利用することは難しい。これはシリコン半導体の安定性や長い実用の経験およびトラブル対策の充実等の賜物であり、結果的に我々は現在の電子素子社会の便利さを享受させて頂いている。しかし、現在の情報分野の成長は指数関数的であり今世紀中に現在の半導体集積回路の処理方式では支えきれなくなる。やはり今後も電子素子の微細化や高機能化および省電力化は不可欠である。また特殊用途として処理速度は追求しないがバイオ関連電子素子としてバイオ関連物質との接続を可能とする新規材料の開発も重要と思われる。このような時代背景に対して、ナノサイズ伝導細線としてカーボンナノチューブが次世代電子素子に何らかのヒントを導き出す可能性を秘めているとの期待から最近注目されており材料に対する研究が盛んになっている。理論的な見解によると理想状態の伝導は卓越しており、カーボンであるために原材料問題や廃棄物問題および化学的修飾などによる材料デザインも可能ではないかと考えられる。ナノチューブは約10年前に発見された材料であり、現状としてナノチューブの研究は創生期から適正機能探索へと移行しつつある段階であり、現行半導体材料とすぐさま入れ替えられる状態ではない。ましてやナノチューブの伝導が全て解明し特定の機能を適正に応用するために開発している状態でもない。このような未開の新材料に対してかくも大きな期待が集まっていることに対してナノチューブの魅力を十分に引き出す為にはもう少し時間が必要と思われるが、これまでに本研究によって様々なことが明確になってきた。ナノチューブの内部に秘めた物性を引き出すことを目的とした我々の研究成果を中心に、新素材「ナノチューブ」の電気伝導を検証し解説する。

## 2. カーボンナノチューブ概説

カーボンナノチューブは炭素原子の六員環で構成されるグラフェンシートを丸めて継ぎ目無くつないだ筒状形状をしている(図 1) [1]。カーボンだけで構成されているために分子エレクトロニクス材料のひとつにも挙げられている。一層のチューブの場合「単層カーボンナノチューブ(SWNT)」、同心軸を持つ多層チューブ構造は「多層カーボンナノチューブ(MWNT)」を呼ばれている。そのサイズは単層ナノチューブの場合で直径 1 nm 前後、多層ナノチューブの外層で数 10 nm 程度である。これらのナノチューブは円周方向の伝導が量子化された理想的な一次元伝導分子細線とされており、円筒形状性によって電子の後方散乱が極めて小さいと理論的に予測されている[2]。これに関して室温において多層カーボンナノチューブ(MWNT)でのバリスティック伝導が観測されている[3]。しかも熱伝導性も優れている[4]。このために室温での電流特性として一本の直径 10 nm 程度の多層ナノチューブ素子において最大 0.4 mA(真空中で 10 V 印加時:理研データ)まで電流を流せる。多層ナノチューブのどの部分をどれだけ使って電流を流しているかが明らかになっていない為に、電流密度の議論は本来難しいが、ナノチューブを直径 10nm の均質ロッドとして考えると、上記伝導状態では  $100\text{MA}/\text{cm}^2$  以上の電流密度に相当し同サイズの銅線にながせる電流密度と比較すると 100 倍以上となる。このナノチューブは真空中では  $2000^\circ\text{C}$  以上、空気中においても  $750^\circ\text{C}$  程度まで焼失しないことも魅力的な材料である。

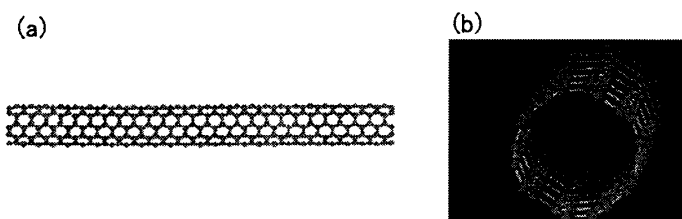


図 1 カーボンナノチューブの構造図(a)。カーボンの六員環を基本構造としたグラフェンシートを繋ぎ目無しに丸めた構造をしている。中は特に物質を挿入しない限り中空である(b)。

## 3. 実験

### カーボンナノチューブ素子の作製

このナノチューブはレーザー法やアーク放電法あるいは化学反応法(CVD)によって作製でき、長さが数 10 ミクロン程度にも達するチューブも数多く観測される。このナノチューブを用いて基本電子素子を作製した(図 2)。レーザー法で成長したカーボンナノチューブは一般に絡まった糸状である。このナノチューブを溶媒(ジクロロエタンやアセトンなどが一般的)に入れて分散させ、基板にのせる。このナノチューブを電子顕微鏡や原子間力顕微鏡で探し、ナノチューブの位置にあわせて端子を作る。この方法は大変な手間と時間と根気を要し実用素子を考える場合全く適していない。しかし、研究を目的しナノチューブの可能性を探索することが現時点での中心目的である為に、上

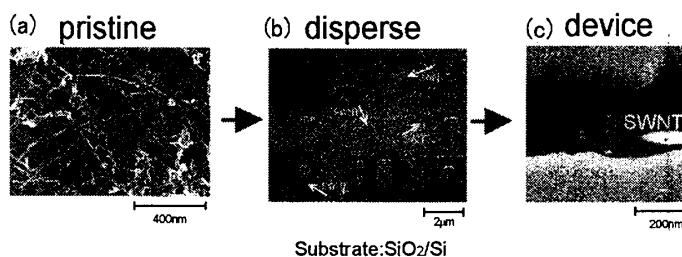


図 2 試料作成の例。(a) レーザー法で作製した単層カーボンナノチューブの電子顕微鏡写真。(b) ジクロロエタン中で超音波を用いて分離させて  $\text{SiO}_2$  上に分散させた様子。(c) 電子ビーム露光と蒸着によってカーボンナノチューブに金属電極を作製。

記素子作製法を使っている。

一方で CVD 法によって特定個所に散布した触媒金属からナノチューブを作ることにも可能となりつつあり研究レベルでは利用されるようになってきている。しかし、触媒金属のパターンニングや成長したナノチューブの電気的特性の制御等が大きな問題となっており成長制御の最初のステップがクリアされたという段階である。この CVD 法では一般に  $C_xH_y$  ( $C_2H_4$  など) が材料ガスとして触媒金属は鉄やニッケルが多く使われるため材料コストとしても十分に利用範疇に入るとされ、成長制御が可能となったときには大きな可能性が秘められていると思われる。この成長制御に関する取り組みは後半において紹介する。

### 金属電極

ナノチューブを電子素子中において適応するためには沢山の解決すべき問題があるが、最も重要な問題として「金属の選択と金属・ナノチューブの界面」での伝導機構[6]を挙げることが出来ると思う。電気伝導素子を考える場合、個々の素子の端子およびいずれかの個所に必ず金属に接続される接点が生じるはずである。ナノチューブの素材の良さを引き出すには適した金属電極材料を適正な工程で接続する必要がある。これまでにチタン(Ti)を蒸着し超高真空および高温下で Ti とカーボンを合金化しチタンカーバイトを形成し接触抵抗を低減した報告がある[5]。再現性および電流注入機構の明確化による最適金属の探索を目指して、我々は Ti 端子と PtAu 端子の有する多層ナノチューブ素子を作成(図 3)し 2 端子抵抗特性を比較した(図 4)。なお用いたナノチューブに対する精製は全く行っていない。この精製は一般に溶液や空気中での酸化によって行われるが、この酸化具合によってナノチューブ表面に導入されるダメージ状態は異なり系統的な実験は難しいからである。

Ti 端子は PtAu 端子と比較して抵抗が高く抵抗の分布も大きい。このような高抵抗の傾向は強磁性材料を使用するスピン素子電極(Co, Ni, Fe 等：共通して炭素とカーバイトをつくる金属)においても顕著であることから、カーボンナノチューブ表面に吸着された酸素や水などが金属材料の蒸着時に金属側に移動し酸化膜を形成しトンネル障壁となるのではないかと推測している。実際に真空中において金属蒸着前に 100℃程度までナノチューブを熱した後に Ti を蒸着すると劇的に接触抵抗を低減できることがある。さらに一度端子抵抗

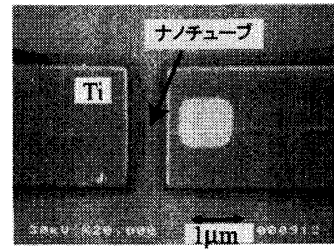


図 3 金属-ナノチューブでの界面を調べる素子。電子ビームが Ti を透過するために Ti 下のナノチューブを明瞭に観察出来る。

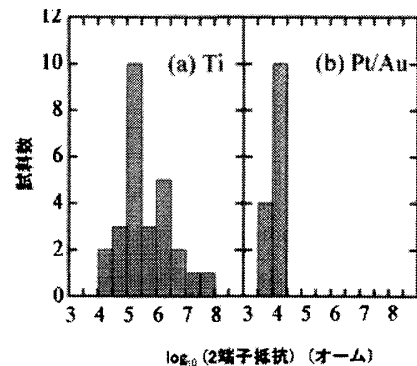


図 4 Ti 電極と PtAu 電極の室温での 2 端子測定による抵抗値の比較。Ti 試料 27 個、PtAu 試料 17 個を調べた。

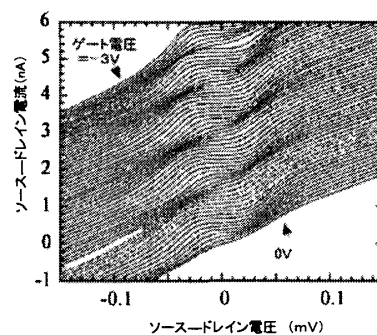


図 5 30 mK において観測されたクーロンブロッケイド現象。この観測によってナノチューブと Ti 電極界面にトンネルバリアーが存在することが明確になった。

が大きな素子が出来たときに熱アニール処理によって稀に端子抵抗を低減できることがあるがアニール処理の仕方によっては端子抵抗が上昇する。また比較の PtAu 端子は酸化せず低接触抵抗となる。これらの経験則から、Ti とナノチューブ界面の酸化物によるトンネル障壁を考えている。この推測は以下の測定によって裏付けられる。

Ti 端子素子の高抵抗の理由を明らかにする為に、Ti 端子を有するナノチューブ素子を低温(30 mK)まで冷却して電気伝導の詳細を調べた。ナノチューブを通した伝導を素子裏側に印加したゲート電圧の大きさの変化として調べた。Ti 端子素子の伝導特性の一例を図 5 に示す。ソース・ドレイン電流の特性がゲート電圧の変化によって周期的に変

動するクーロンブロッケイド効果が観測されている。同じ条件で作成された PtAu 電極を有する比較試料においてはこのような明確なクーロンブロッケイド振動が観測されたことはない。このクーロンブロッケイド効果を観測する為には導電性微小体が 2 つの電極にトンネル接合を介して接続されている必要がある。クーロンブロッケイドが観測されたこの実験の場合、この導電性微小体はナノチューブである。クーロンブロッケイド現象に関する詳細な解析によってトンネル接合容量は  $1.3 \text{ fF}$  と  $1.8 \text{ fF}$  でありゲート接合容量は  $0.2 \text{ aF}$  であることがわかった。この試料構造の場合おもにトンネル接合容量が全体の静電容量を決めている。ナノチューブのどの部分(部分的な寄与あるいは全体)が伝導に寄与しているかが重要である。これを明らかにする為に 2 つのトンネル容量の和とナノチューブと金属の重なり長さ  $L$  (低温測定後に電子顕微鏡によって個々の試料を測定)の関係を図 6 に示す。図 6 で明らかな様に重なり長さ  $L$  とトンネル接合容量の和は比例関係を示し、その比例定数は  $0.54 \text{ fF}/\mu\text{m}$  であった。この比例関係は金属電極下のナノチューブは電気導電性を維持しており、同時にナノチューブと金属界面にトンネル障壁が存在することを意味する。

このトンネル接合は酸化物薄膜と推定され一度生じると熱処理をしても消失することはほとんど無いことから裏付けられると考えている。しかし、この障壁はナノチューブ直上に自己形成的に生じる為にこの障壁自体も何らかの利用が可能であるか現在検討している。

#### 磁気トンネルスペクトロスコピー

上記の結果に示したように確率で接触抵抗を制御した試料を作成する方法が確立しつつある。この手法を用いて幾つかの実験を行った。

高接触抵抗試料ではクーロンブロッケイド振動が観測されるが、このクーロンブロッケイドは伝導ドット内の電子状態に敏感であることを利用しカーボンナノチューブドットの磁気トンネルスペクトロスコピーを行った。このナノチューブ試料の特徴としてドットの帯電エネルギーが比較的小さいためにドット内の電子状態の変化がゲート振動のピーク間隔に重畳する。このために伝導の大きいところをプロットすると図 7 のようになり単純な等間隔を有するクーロンブ

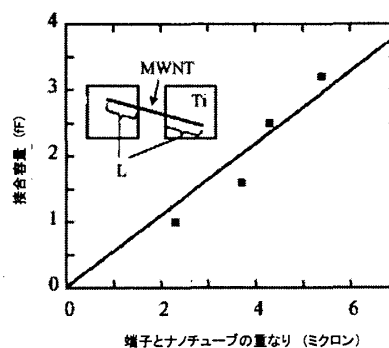


図 6 クーロンブロッケイド現象を解析して求めた接合容量と Ti 電極下ナノチューブの長さとの関係。

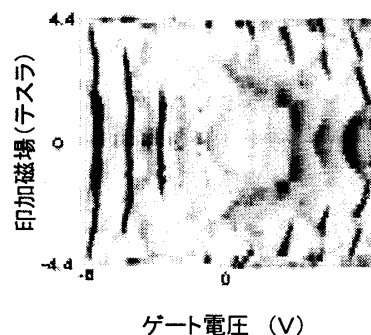


図 7 クーロンブロッケイドゲート振動における高い伝導域の磁場依存性をプロット(左図)。右図は Tight Binding 法による計算。

ロッケイド現象ではない伝導スペクトラムが観測される。これに対してナノチューブの磁場中における Energy dispersion の変化およびナノチューブドットへの電子閉じ込め効果を考慮してピークの変化を Tight Binding 法によって計算するとこの現象がほぼ再現できる。このことにより、①ナノチューブのフェルミエネルギーは通常、エネルギーゼロに位置するが、実験のナノチューブではフェルミエネルギーは少なくとも 1 つ高いエネルギー状態に達している。このことは実験でのゲート電圧引加によって、磁場印加は  $E=0$  に近い状態はエネルギーを低くしこれに属する電子とエネルギーが図 7 においてエネルギーが低くなる方向に変化する。残りの状態に属する電子は高エネルギー側にシフトすることによる。②測定した試料は極めて理想状態に近いと推定される。これはナノチューブの理想状態を想定しての理論計算の予測が極めてよく実験結果を再現していることによる。実際に試料を作成するためには様々な工程においてナノチューブにダメージを加えている。たとえば 1 本のチューブをナノチューブ塊から取り出すために液中において強力な超音波を印加している。また端子形状作成工程での電子ビーム照射もダメージとなる。このことはオーミック端子を作成した多層ナノチューブ素子で観測される高い電流密度(約  $100\text{MA}/\text{cm}^2$ )の一因でもあると考えられる。

#### 加工性の追求(単電子素子作製による評価)

ナノチューブ単体の伝導が優れていたとしても電子素子材料として適応する為には加工性の考察も重要な点である。もちろん大きなサーキットを作り問題点を明確化していくことも必要であるが、まずは精度良く微細素子を作製し素子機能を確認することから加工性について調べた[7](図 8)。実際にはナノチューブにオーミック電極を作製した上で、電子線露光用レジスト(日本ゼオン製 ZEP レジスト)をナノチューブ上に塗布し電子ビームで 2 本の微細線を描く。この線を通して酸素プラズマを使ってナノチューブをエッチングした。2 点においてナノチューブをエッチングしたのは、ナノチューブ中にナノチューブの微細伝導アイランド(クーロンブロッケイドアイランド)を作製し、素子全体をクーロンブロッケイド素子構造とする為である。このクーロンブロッケイド素子にすることによって上記の端子機構解明と同様に微細素子中の微細構造のサイズを電気的に検出することが可能となる。これによって加工性を評価した(図 9)。

当初ナノチューブの伝導はオーミック特性を示すが、エッチングが進むにつれて非線形の特性になる。もちろん加工部位の無いレジストマスクで覆われた比較試料のナノチューブ抵抗は全く変化しない。この非線形状態において伝導特性の詳細を調べ、明瞭なクーロンブロッケイド効果による伝導特性を観測した(図 9)。ブロッケイド領域を解析することによって作製されたアイランドの電気的容量は  $4\text{ aF}$  程度であり、ナノチューブが円筒状の形状を維持していると仮定するとアイランドの長さは数  $10\text{nm}$  と見積もられた。この実験ではナノチューブとエッチングマスク(ZEP レジスト)の選

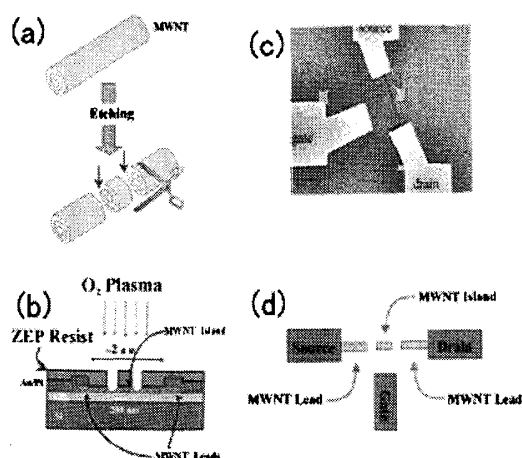


Fig. 8 単電子素子の試作概念及び素子(a)-(d)。多層カーボンナノチューブを基にエッチングによって単電子素子を形成した。ゲート付き多層ナノチューブ素子の電子顕微鏡写真(c)と試作素子構造図(d)。

択エッチング性等の調整は全く行っていない為に加工に関する詳細を最適化することが出来ればさらに精密な加工性を得られると考えている。

さらに正確な加工が可能となると、室温で動作する究極の低消費電力素子を実現できる可能性を持つ単電子トランジスタを実現できるかもしれない。伝導アイランドが極めて小さい場合、電子がアイランドにトンネルして移動するとそのアイランドが帯電する。この帯電によって更なる電子のトンネルを禁止する。結果として電子はアイランドを一つ一つ通過する。一般に小さいアイランドを有する単電子トランジスタほど高温での動作が期待できる。ナノチューブのような元々小さなナノチューブを出発材料にしてエッチングによってさらに小さなアイランドを目的の位置に作製することによって集積回路の実現も可能となる可能性も秘めている。これまで研究されてきた単電子素子の先ず直面する大きな問題は安定動作する素子を数多く作ることである。今後高いスループットでこのような素子を作製する技術を開発することができれば、単電子素子集積素子のための最初の課題は解決できるかもしれない。

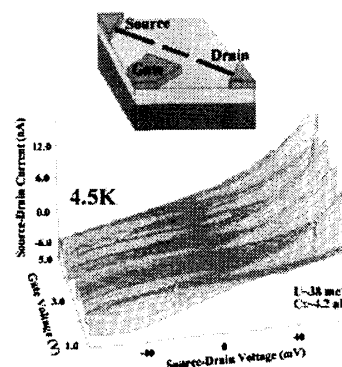


図 9 加工性検討試料のエッチング後の非線形な伝導。エッチングは酸素プラズマによって行った。エッチング後に明瞭なクーロンブロッケイド効果を観測し、その特性からエッチング性を調べた。ナノチューブ素子中のアイランドは数 10nm 程度に加工されていることが分った。

## スピン素子

炭素はスピン軌道相互作用の小さい材料であるためにスピン素子の材料に適している[8]。金属端子に強磁性体を使用することによってスピン偏局電流をナノチューブに注入することが可能となる(図 10)。素子は多層カーボンナノチューブにコバルト(Co)電極を電極間隔約 250nm で作製したものである(図 10(a))。低温において Co 端子ナノチューブ素子の磁気抵抗を測定すると、印加磁場によって磁化方向が揃いスピンの平行になると電気伝導が大きくなり、反平行になると小さくなる。つまり反平行のとき素子の抵抗が大きくなる。磁気抵抗は 2 つの磁化ヒステリシスを持つ強磁性端子の磁化の組み合わせによって磁場の走印方向に依存する。実験では最大 9 %の磁気抵抗の変化を得た。この結果からスピン偏極率 14%の電流が素子中を通過したことになる。偏極スピン数の減少を伝導長に対して指数関数的であると仮定するとスピン散乱長は 260 nm となり、磁性体/絶縁体/磁性体トンネル素子における絶縁体中の散乱長(ナノメートル程度)と比較して極めて長い。さらに、

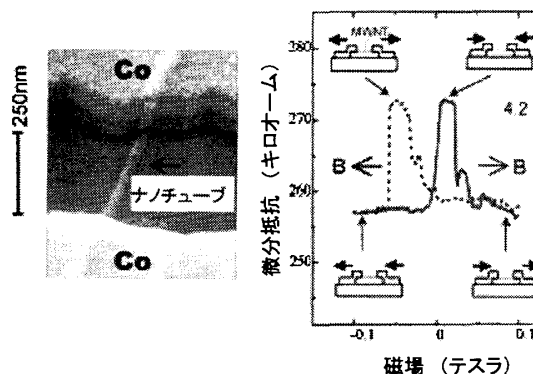


図 10 多層カーボンナノチューブスピン偏局素子の電子顕微鏡写真と動作原理(a)および 4.2 K における動作例(b)。端子の磁化が揃っているときは素子の抵抗が小さく、揃っていないときには抵抗が大きくなる。素子の電極はコバルトを使用。

上記スピン散乱長の推定ではナノチューブ/磁性端子間の散乱は考察していないためにナノチューブ



ブ中の実際のスピン散乱長はさらに長いものと推測される。

#### ナノチューブとナノ材料との複合素子

##### （ナノ金コロイド粒子との複合素子）

多層カーボンナノチューブをナノサイズブロック材料として捕らえ、同様にナノサイズのコロイド粒子(GCP: gold colloidal particle)を極微細球形粒子(直径10nm)として組み合わせて素子作製を行うことで、ナノスケール機能素子の容易な作製が期待される。そこで、MWNT と GCPs を組み合わせて、電荷トラップ構造(メモリー構造)を作製した。

素子は  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板を用い、MWNT に Pt/Au のオーミック端子を形成し GCPs を付着させた構造である(図11(a)(b))。GCPs を  $\text{SiO}_2$  基板上に定着させるために、あらかじめZEP電子線レジストでGCPsを付着させる領域にレジストの窓を作製し、その後 N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]

-ethylenediamine を純水で 0.05%(v/v)に希釈した溶液で選択的に基板表面を活性化させた。GCPs ナノチューブ上に分散させた後、4.7 K においてバイアス電圧を固定してゲート電圧を掃引した。ゲート電圧を印加することにより GCPs を帯電させ MWNT の伝導の変化を調べた。図11(c)に示すようにナノチューブに流れる電流値にメモリー素子に特有なヒステリシスループを観測した。このヒステリシスループには離散的な変化が明確に見られる。これは MWNT と GCPs 間のキャリアひとつひとつの出入りを示している。

これらの現象はナノ金コロイド粒子を用いた電荷トラップとして捕らえることが出来ると同時に、ナノチューブに対するゲートで調整可能なチャージトランスファー系として注目しており、ナノチューブのドーピングによるフェルミエネルギー変化の伝導の影響を今後調べる予定である。これによってイオン化したドーパントの影響やフェルミエネルギー制御下での電気伝導、とりわけスピン伝導の明確化を目指している。これはスピン伝導の緩和プロセスを調べる上で有効なシステムと考えている。

#### ナノチューブ集合体の伝導における効果

多層カーボンナノチューブの場合、電気伝導機構に関し低電圧領域では外層チューブのみが伝導に寄与し、高電圧領域では全層が伝導に寄与するとされてきたが中間電圧領域における伝導は明らかではない。同様に単層ナノチューブの多くの場合、生成過程において数本から数10本が束となって生成されバンドルを形成する。これらの間の電気伝導に関して我々の他の実験によってトンネル障壁が存在することを調べつつあるが、ここではトンネル障壁の存在を前提として個々のナノチュ

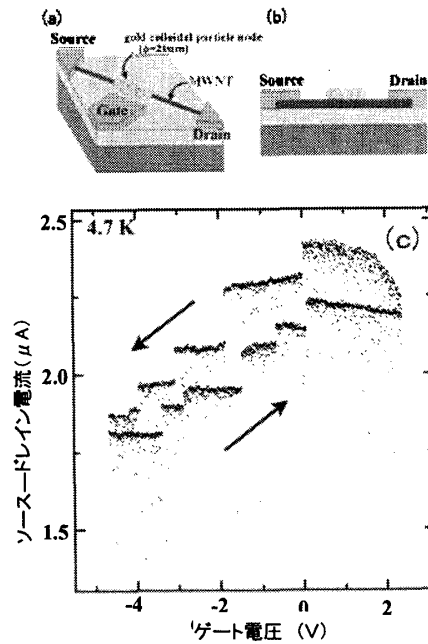


図11 ナノチューブと金コロイド粒子を使った電子とラップ。試料概念図の鳥瞰図(a)および断面図(b)。ナノチューブを伝導チャネルとして利用しナノチューブ上のコロイド粒子が電化トラップとして働く。(c)ナノチューブのチャネル電流のゲート電圧スイープ依存性。

ープが作る静電容量結合の単電子輸送に及ぼす影響を調べる。

素子構造は多層カーボンナノチューブに 2 箇所切断点を加えてトンネルバリアーを形成した単電子素子を 2 層ナノチューブに単純化した構造を考える(図 12(a))。この場合、長さ直径 10 nm 程度のナノチューブで 30 nm のナノチューブアイランドを作製するとする。2 枚のグラフェンフィルムを 0.34 nm の間隔で対面する伝導フィルムとして考えると、それらの静電容量は 25 aF 程度になる。これらのフィルムがそれぞれソースおよびドレイン電極にトンネル接合しているとする

と図 12(b) の様な 2 層のチューブがそれぞれソースとドレインにトンネル接合する素子構造となる。2 つのナノチューブ (NTa と NTb) の間の静電容量を  $C_{id}$  としてパラメータとして変化させ、マスター方程式を 1 K において解いて単電子伝導のゲート電圧依存性を調べた(図 12(d)(e))。単電子効果のゲート電圧変化による回路を流れる電流。静電結合容量を 0.01 aF とした場合、2 つのドットを独立に流れる電流の単純和に近い伝導

になる。この 0.01 aF は多層ナノチューブの実際の構造を考えた場合、実現はほぼ不可能である。一方、25 aF とした場合、0.01 aF と比較して振動の周期が等間隔に近くなる。さらにバンドル単層カーボンの場合も同様である。一般に単層カーボンナノチューブは生成時に数本から数 10 本のバンドルを構成する。このようなバンドル単層カーボンナノチューブを用いて SWNT バンドル単電子素子を作ると、ゲート電圧走引による単電子振動が観測される。直径 10 nm 程度のバンドルは 50 本程度のチューブで構成されているが、単純に 1/3 が金属ナノチューブとして低温で電気伝導を示すとするとしても 15 本以上の伝導チャネルを持つことになる。しかし、このような平行多チャンネル素子であるにもかかわらず比較的等間隔の電流振動が観察されることが多い。このバンドルに関しても上記多層カーボンナノチューブの場合と同様にチューブ間静電容量結合を考えると、2 本の単層カーボンナノチューブが長さ 1 ミクロンにわたって隣接すると相互の静電容量結合は 140 aF 程度になり、10 nm バンドルの両端に位置する場合においても 20 aF になる。多層カーボンナノチューブと同様にそれぞれのナノチューブが各々ソースとドレインにトンネル障壁を介して接続しているとして、多層ナノチューブと類似して考えると、静電結合容量が大きくなるに従って振動間隔が規則的になっていくことが考えられる。

これらの静電容量結合が大きくなると振動が規則的になるのは、容量結合によって 2 つのドットのポテンシャル電位が強制的に等しくなり、実際に電荷がドット間で移動しなくとも 2 つのドットが 1 つのドットのように振舞うとして説明できる。つまり応用に関しては複雑な単層ナノチューブバ

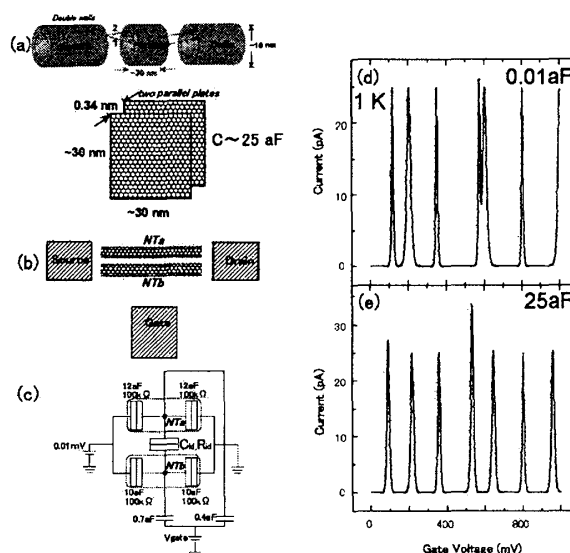


図 12 多層カーボンナノチューブにおける静電容量結合の単電子効果に対する影響。(a) 2 層ナノチューブにおいてトンネル接合を介したアイランド構造を想定。アイランド長を 30 nm とした場合、2 層チューブの静電容量は 25 aF となる。(b) 2 層のチューブがそれぞれソースとドレインにトンネル接合する素子構造とする。(c) この構造を書き下した等価回路。等価回路を用いて 1 K において計算した単電子効果のゲート電圧変化による回路を流れる電流。静電容量 0.01 aF (d) と 25 aF (e) の伝導特性。

ンドルを用いても容易に単周期単電子素子を作製することが可能となることを示唆している。しかし、実際の伝導での電荷の移動はどのドットを経由しているか全く区別が付かないことを意味する。つまり応用対象を考慮して素子構造を決めることが重要である。

### 成長制御

この様に様々なナノチューブの特性を大きな期待を込めて(最真面目に)見てきた。この様に様々な応用を考えると、最も必要な要素はナノチューブの成長制御である。特定の場所に特定のナノチューブを安価に作製することが可能となれば急激にナノチューブ応用検討が進むものと考えている。これに関して CVD 成長法等が検討されており成長開始点に関しては既に制御が可能となりつつある。

実験ではパターン成長の試みを図 13(a)に示すようにアルミナ混入 Fe-Mo 触媒をヘキスト UV レジストに混ぜ SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に塗布し 900℃にて CH<sub>4</sub> 反応を行った[9]。この結果多量の単層カーボンナノチューブ(SWNT)を得た。電子顕微鏡観察による見かけの直径が 7-20 nm 程度のチューブが多く観察されバンドルを形成していることが推定される。また時には 2 つの金属触媒間を接続する様に成長したナノチューブも観測されており(図 13(b))、今後このようなチューブを確実に作製することが可能となればナノチューブの電子素子材料としての応用も近づくと思われる重要な一歩と考えている。

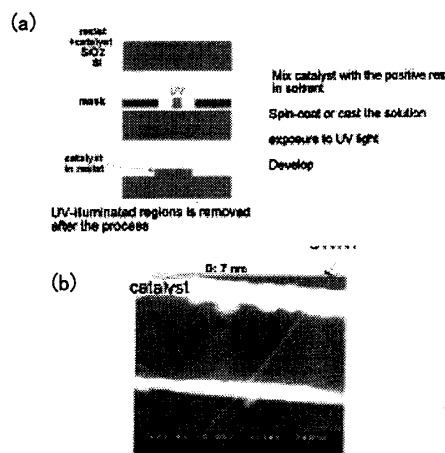


図 13 CVD 法によるナノチューブ成長制御の試み。アルミナ混入 Fe-Mo 触媒をヘキスト UV レジストに混ぜ SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に塗布し 900℃にて CH<sub>4</sub> 反応を行った。(a) プロセス概略図。(b) 反応によって得た SWNT の SEM 写真。

### その他の電子素子(ナノチューブのその他の応用に関する議論)

ナノチューブの直径と長さの大きな比を利用した電子放出素子への応用も試みられている。電子放出素子は発行素子や電界放出型ディスプレイへの応用が想定されている。最近 SUMSUNG や伊勢電子がこのナノチューブ電界放出型素子を並べてディスプレイ応用に十分適応可能であることを示した。また、ナノチューブを先端に添付した AFM チップは既に市販されており従来よりも表面凹凸の大きな試料の深い溝の形状を調べられる点や有機物などの柔らかく壊れやすい物質の形状観察において極めて有効であることが明らかになっている。また導電性プラスチックの為の混入材としての利用も検討されている。さらに燃料電池への応用も大きな可能性を秘めており研究が進められている。この様にナノチューブの応用検討は着々と進展してきている。さらに将来においてナノチューブ特有の特性を生かした電子素子へと発展していくと思われる。我々は炭素で出来たナノチューブを利用して 1 分子をナノチューブに化学的に連続的に接続して分子を直接調べることが可能になると考えている。これは他の金属電極では絶対に実現できないナノチューブだけに特有の構造を実現できると考えている。この様に「ナノチューブのみが実現可能な次世代素子」の実現を目標として今後の研究を展開したいと考えている。その点において、ナノメートルサイズの極小物質フラーレンやカーボンナノチューブは、既存の半導体素子が固体を出発点に小さく加工していく

工程であるのと逆に比較的形状のそろった小さな単位を原料にしていることによって、微細加工の微小加工限界を超え加工揺らぎを極限まで小さくした「未来の電子素子」の最小ブロック材料になりうる可能性を秘めている。

### 3. 議論

最近の炭素微小材料の研究に関して「2002 年夏の学校解説」としてまとめた。ナノチューブに関する様々な優良な点を示すキーワードはそろってきているがナノチューブの電気的特性を含めて最適応用素子の探索と最適化にはもうしばらく時間が必要である。しかし、最近、数 10 nm 長 SWNT バンドルを CVD 法で直接作製(後工程での処理無し)できるとの報告[10]もあり、多方面でのナノチューブ応用が急速に発展するかもしれない。これを繊維にして 2000 度 C でも燃えない衣服もできる可能性が出てきた。今後の展開によっては新たな巨大産業が誕生するかもしれない。

### 謝辞

本稿で紹介した成果は、大塚洋一、神田申晶、B.W.Alphenaar、吾郷浩樹、瓜生誠司、米屋伸英、渡辺英一郎、青柳克信の各先生および各氏との共同研究であります。また、片浦弘道先生および村尾美緒先生に沢山の議論をして頂きました。深く感謝しております。

### 参考文献

- 1.S.Iijima, Nature 354, 56 (1991).
2. T.Ando Semicon.Sci. Technol. 15 R13 (2000).
3. S.Frank et al., Science 280, 1744 (1998).
4. J.Che et al. Nanotechnology 11, 65(2000).
5. Y.Zhang et al. Science 285, 171 (1999).
- 6.A.Kanda et al., Appl. Phys. Lett.79, 1354 (2001).
- 7.H.Yoneya et al., Appl. Phys. Lett. 79, 1465 (2001).
8. K.Tsukagoshi, B.W.Alphenaar, and H.Ago, Nature 401, 572 (1999)、塚越一仁, ブルース W. アルフェナール, パリティ 15, 63 (2000), 塚越, 村尾, 機能材料 5, 65 (2001).
9. H.Ago et al., J. Electroanalytical chemistry, submitted.
10. H.W.Zhu, C.L.Xu, D.H.Wu, B.Q.Wei, R.Vajtai, P.M.Ajayan, Science 296,884 (2002)